



TITLE:

カリウム-水素-GICにおける擬二次元金属水素(基研短期研究計画『層状複合化合物の秩序化と乱れ-層間化合物,超伝導化合物,量子反強磁性体-』,研究会報告)

AUTHOR(S):

宮島, 清一

CITATION:

宮島, 清一. カリウム-水素-GICにおける擬二次元金属水素(基研短期研究計画『層状複合化合物の秩序化と乱れ-層間化合物,超伝導化合物,量子反強磁性体-』,研究会報告). 物性研究 1989, 53(3): 319-321

ISSUE DATE:

1989-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93909>

RIGHT:

カリウム-水素-GICにおける擬二次元金属水素

日本大学文理学部 宮島清一

〔序〕 ステージ1のグラファイト層間化合物として知られている C_8K に水素ガスを反応させると、ステージ変化が起こってステージ2の三元化合物 C_8KH_x ($x \leq 0.67$) が生成する。熱電能やNMR [1, 2]の実験から、この物質においてはインターカーラントの水素が不完全な陰イオン状態をなし、その結果、金属的電子状態を持つということが明らかにされてきた。いっぽう、 C_8K から出発するこの合成法とは別に、グラファイトに水素化カリウム(KH)を直接反応させる合成法が開発された[3]。後者の方法によれば、反応条件をコントロールすることにより、ステージ2のみならずステージ1の化合物を作ることができ、しかも、水素ガス法による限界組成($x=0.67$)を超える組成($x \approx 0.8$)の水素が吸蔵されることが明らかにされた。このような高濃度の水素がグラファイト層間に吸蔵された場合、どのような格子構造をとり、また電子物性のうえで金属性がいかに高められるかという点に注目してステージ1化合物の陽子NMRの実験を行った[4]。

〔実験〕 高配向熱処理グラファイト(HOPG, Union Carbide 社製)を0.1mmの厚さに切り揃え、これと水素化カリウムとを430 °Cの電気炉中で3週間反応させて試料 C_8KH_x を合成した。こうして作った試料薄片を互いに絶縁してc軸を揃えて束ね、陽子NMRの吸収線形と緩和率を測定した(観測周波数 29.8 MHz)

〔吸収線形〕 線形と強度の温度依存性から、水素は分子状ではなく、解離して存在していることが明らかであった。Shubnikov-de Haas 効果等から、水素が負に帯電していることが知られており、水素の存在様式は基本的には H^- イオンであると言える。線形は4.2 Kから室温まで殆ど変化せず、原子の運動による効果は認められなかった。解離した水素が室温に至るまで大振幅の運動を起こさないということは、負に帯電した

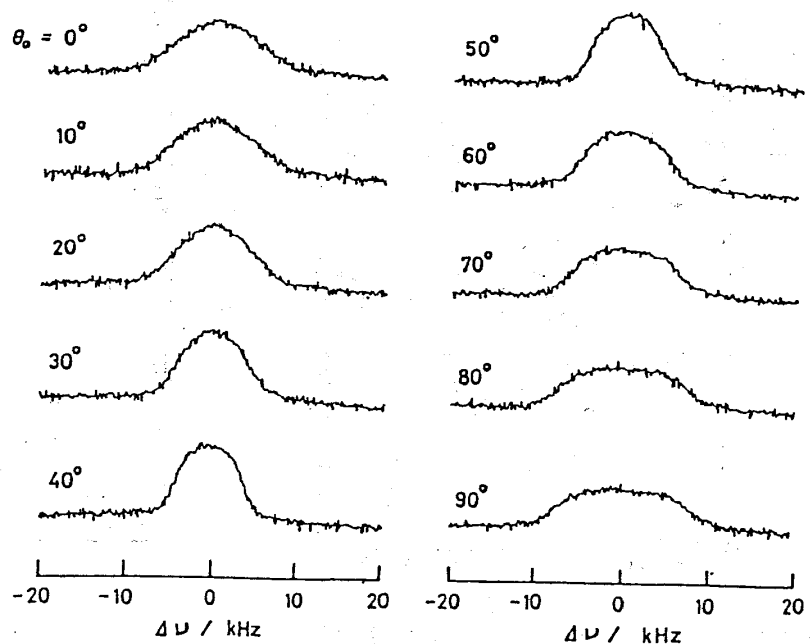


図1. 陽子吸収の角度変化。 θ_0 はc軸と外場のなす角度。77Kにおけるスペクトル。

水素がカリウム陽イオンとのあいだに強いイオン結合を形成していることを裏付けている。次に水素の構造について考察する。NMRの線形から構造を決めるさい、ひとつの鍵は外場に対する角度依存性である。77Kにおける線形の角度変化を図1に示す。角度 θ_0 はc軸と外場のなす角である。他の温度においても結果は同様であり、 40° 付近で最も細く 90° で最も幅の広いスペクトルとなる。水素が平面格子を組んでいると仮定して、c軸方向の相互作用を無視した二次元の核間双極子結合による線幅(二次モーメント)を計算してみると、角度依存因子は

$$f(\theta_0) = (27\cos^4 \theta_0 - 30\cos^2 \theta_0 + 11)/32$$

となり[2]、 $\theta_0 = 42^\circ$ に極小を持つ角度依存性が得られる。図2に示した実線群は角度依存性と共に、Guerardら[3]が提案している $5 \times 2\sqrt{3}-R(0^\circ, 30^\circ)$ 超格子模型に基づいて水素濃度依存性を示したものである。線形は二次元模型でよく再現でき、およそ $x=0.7$ の組成に対応することがわかる。ステージ2化合物よりもNMR線幅は広く、より強いH-H相互作用の存在を示している。この濃度の水素がカリウム原子層間に挟まれた平面上に存在すると、最近接H-H距離が 2.96 \AA となり、 H^- イオン半径(1.54 \AA)の2倍より短いことになる。 K^+ イオンとの強いイオン結合に助けられて非常に窮屈な二次元水素格子が形成されていることがわかる。こうして、約2個の電子をふくむ1sバンドが二次元的分散を持つことが示唆される。

〔スピン-格子緩和率(T_1^{-1})〕 T_1^{-1} を4.2Kから室温までの温度で測定した。図3にみられるように、 T_1^{-1} は絶対温度に比例し、Korringa積は、 $(T_1 T)^{-1} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。グラファイトとカリウムから水素への電荷移動が完全でな

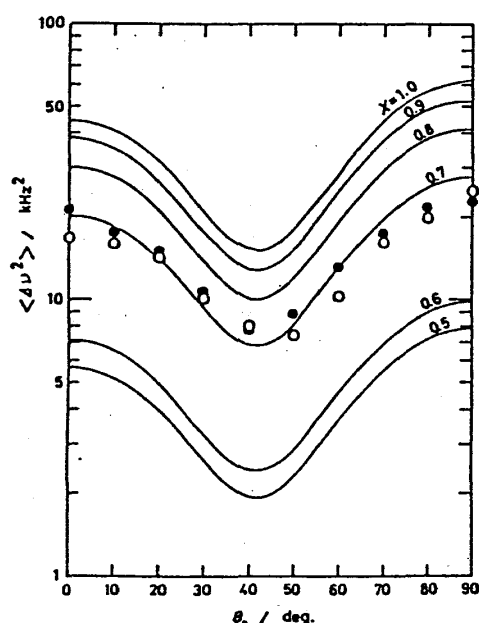


図2。 二次モーメントの角度変化
●は77 K, ○は298 Kのデータ。
実線は二次元超格子模型の計算値。

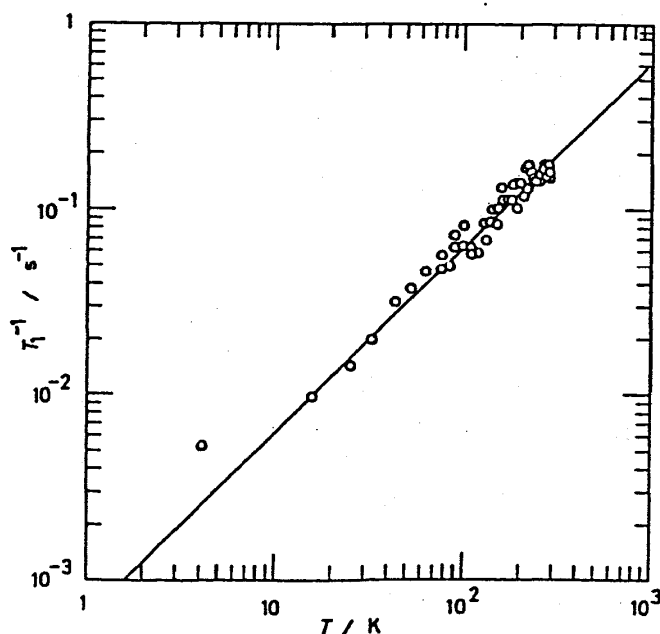


図3。 スピン-格子緩和率の温度変化。
実線は $(T_1 T)^{-1} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$
の計算結果を示す。

く、水素の1sバンドにホールが形成されていることがわかる。緩和を純フェルミ接触相互作用によるものとして、フェルミ面の状態密度を水素の位置で見積もると $N_H(E_F) = 0.021 \text{ states eV}^{-1} (\text{spin})^{-1} (\text{atom of H})^{-1}$ となる。つまりこの系においてはグラファイトの反結合性 π 電子の作るゾーン境界付近のフェルミ面に共存して、小さいながらも水素の1sバンドのホールがやはりシリンドリカルなフェルミ面をつくっている。電子比熱係数から求められた全状態密度[5]と比較すると、全状態密度のうち1%強を水素のホールバンドが担っていると言える。

(結語) 以上のように、 C_xKHy においては負に帯電した水素が窮屈な二次元格子を組み、ホスト原子からの不完全な電荷移動と相まって金属性を獲得していることが明らかとなった。1s電子による金属というこの特性は、高温超伝導の可能性も含めて興味ある題材であり、今後、物質開発と物性研究両面でのより進んだ研究が待たれる。

- [1] K. Nomura, T. Saito, K. Kume, and H. Suematsu, Solid State Commun., 63, 1059 (1987); T. Saito, K. Nomura, K. Mizoguchi, K. Mizuno, K. Kume, and H. Suematsu, J. Phys. Soc. Jpn., 58, 269 (1989).
- [2] S. Miyajima, T. Chiba, T. Enoki, H. Inokuchi, and M. Sano, Phys. Rev. B, 37, 3246 (1988).
- [3] D. Guerard, N. E. Elalem, C. Takoujou, and F. Rousseaux, Synth. Met. 12, 195 (1985).
- [4] S. Miyajima, M. Kabasawa, T. Chiba, and T. Enoki, Phys. Rev. Lett. submitted.
- [5] T. Enoki, M. Sano, and H. Inokuchi, Phys. Rev. B, 32, 2497 (1985).